ZUR

KENNTNIS DES CHRYSENS

UND SEINER

OXYDATIONSPRODUKTE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 30. Juni 1899.

VON

FRITZ HOENIGSBERGER

AUS REGENSBURG.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

WÜRZBURG.

BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1899.

Meinem Hochverehrten Lehrer

Herrn

Prof. Dr. Carl Graebe

dankbarst zugeeignet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549807_0280

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. *Graebe* in der école de chimie der Universität Genf ausgeführt.

Herrn Professor Dr. Graebe

sage ich hiermit meinen herzlichsten Dank für die mir anlässlich dieser Arbeit gewährte Unterstützung und das mir stets bewiesene Wohlwollen.

Ebenso sei es mir an dieser Stelle nochmals gestattet, Herrn Prof. Dr. *Hantzsch* für die Begutachtung und Förderung meines Gesuches um Zulassung zur Promotion an der philosophischen Fakultät der Universität Würzburg meinen besten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Geschichte des Chrysens.

Wenn auch das Chrysen wegen der relativen Seltenheit seines Vorkommens nicht wie Naphtalin und Anthracen berufen war, in der chemischen Technik eine bedeutende Rolle zu spielen, so hat doch die Mannigfaltigkeit seines Auftretens, sowie die Compliziertheit und gleichzeitige Stabilität seines molekularen Baues, nicht weniger als bei diesen, der chemischen Forschung eine Reihe interessanter Aufgaben gestellt. Das Chrysen wurde einer Angabe *Schmidt*'s[1]) zufolge im Jahre 1805 von *Vogel* unter den Endprodukten der trockenen Destillation des Bernsteins aufgefunden und nach und nach von einer Reihe von Chemikern unter den höchstsiedenden Destillationsprodukten der verschiedensten kohlenstoffreichen Körper beobachtet. So von *Robiquet* und *Colin*[2]), von *Pelletier* und *Walter*[3]) im Bern-

[1]) I. p. Ch. 9.
[2]) Ann. chim. et phys. (2) 4 p. 326.
[3]) I. p. Ch. 31, 114.

steinharz, von *Laurent* in einem von der Leuchtgasbereitung aus Fetten und Oelen herrührenden Teer, von *Cailletet* bei der Destillation von Terpentin und Erdharz, *Gaboult* von Opal, *Berthelot* von Tannenholzteer und von *Galletly* in den Produkten der trockenen Destillation der Steinkohlen. Die bis auf *Laurent* vorliegenden Arbeiten beschäftigten sich nicht mit der Erforschung der Constitution des Chrysens, sie sollten vielmehr neues Material über die Kenntnis der Provenienz des Bernsteins liefern. Innerhalb der letzten 50 Jahre war das Chrysen Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, die von Forschern wie *Laurent, Galletly, Liebermann, Graebe* und *Bamberger* nach einander ausgeführt wurden.

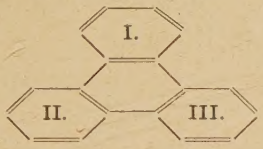
Laurent[4 u. 5]) ermittelte für den Kohlenwasserstoff die empirische Zusammensetzung $C_{12}H_{18}$ oder $C_{24}H_{16}$, die jedoch von *Galletly*[6]) infolge der Zusammensetzung der Pikrinsäureverbindung $C_{18}H_{12} + C_6H_2(NO_3)_3OH$ in $C_{18}H_{12}$ abgeändert wurde, und legte ihm den Namen „Chrysen" bei, in der irrtümlichen Voraussetzung, dass die gelbe Farbe des bei allen Darstellungsarten erhaltenen Kohlenwasserstoffs eine spezifische Eigenschaft desselben sei. Ferner stellte er einige Nitrosubstitutionsprodukte dar.

Durch *Liebermann*'s ausführliche Arbeiten[7]) wurde vor allem die Klassifizierung des bis dahin kohlenstoffreichsten organischen Körper im Gebiete

---

[4]) Ann. chim. et phys. 661, 40
[5]) Ann. chim. et phys. 72, 426.
[6]) Chem. News X, 243.
[7]) Ann. d Chem. u. Pharm. 158, 299.

der organischen Chemie gefördert. Durch genaue Feststellung seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften, und durch die Darstellung seines charakteristischen Oxydationsproduktes, des Chrysochinons, dessen Bildung aus Chrysen und Rückverwandlung in dasselbe die Gegenwart fetter Gruppen ausschliesst, glaubte er es auf's schärfste als ein Glied der aufsteigenden Naphtalin-Anthracen-Reihe und als eine dem Anthracen analoge Verbindung gekennzeichnet, dessen Constitution er in folgendem Schema zum Ausdruck brachte:



(aus 3 Benzolringen unter H-Austritt entstanden)

Graebe widerlegte diese Anschauung *Liebermann*'s und bewies an vielen Beispielen die Analogie des Chrysens mit dem Isomeren des Anthracens, dem Phenanthren. Besonders das Studium der Reaktionen des Chrysochinons[8 u. 9]) erhärteten im wesentlichen die Anschauung, dass es sich in allen seinen Reaktionen enger an das Phenanthrenchinon anschliesst; sein Verhalten zu Natriumbisulfit, zu Ammoniak und schwefliger Säure stellen es in evidenter Weise mit Benzo-Naphto- und Phenanthrenchinon in eine Reihe von Verbindungen, während Anthrachinon eine isolierte Stellung einnimmt. Die von *Graebe* aufgefundene Reaktion des Phenanthrenchinons, mit Natronkalk den Stammkohlenwasser-

[8]) Berl. Ber. 6, 66.
[9]) Berl. Ber. 7, 782.

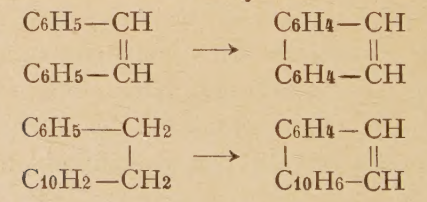
stoff Biphenyl zu geben, führte, von ihm in analoger Weise auf das Chrysochinon angewandt, zu einem Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$, den *Graebe*[10]) schon damals für einen der beiden noch nicht bekannten Phenylnaphtaline hielt.

$$C_{16}H_8\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix} + 4\,NaOH = C_{16}H_{12} + 2\,Na_2CO_3 + 2\,H_2$$

Infolge des Verlaufes dieser Reaktion musste auch das Chrysen ein dem Phenanthren ähnliches Strukturgefüge haben, und zu einem der beiden Phenylnaphtaline in ähnlicher Beziehung stehen, wie Phenanthren zum Biphenyl.

Phenanthren Chrysen

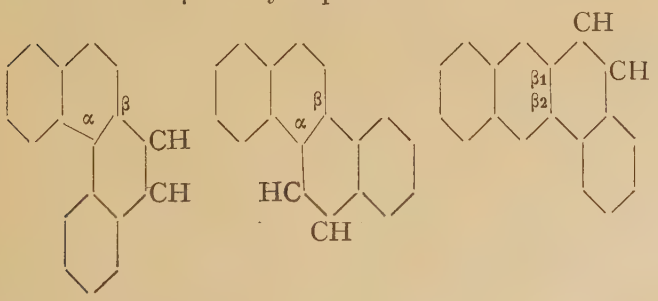
Die Richtigkeit dieser Formel wurde durch die synthetischen Versuche *Graebe* und *Bungeners*[11]) exakt bewiesen. Wie *Graebe* beim Leiten von Stilben durch glühende Röhren Phenanthren erhalten hatte erhielten beide Forscher in ganz analoger Weise durch pyrogene Zersetzung eines Benzylnaphtylmethans, einen Kohlenwasserstoff von allen Eigenschaften des farblosen Chrysens.



[10]) B. 7, 782.
[11]) B. 12. 1078.

Auf die *Graebe*'schen Untersuchungen folgten eine Reihe von *Bamberger* in Gemeinschaft mit mehreren Mitarbeitern unternommenen Arbeiten, die in erster Linie unsere Kenntnisse über die wichtigsten Verbindungen der Chrysenreihe bereicherten, deren Konstitution einerseits in vollem Einklang mit der *Graebe*'schen Formel interpretiert werden konnte, und deren Darstellung und Eigenschaften andererseits volle Analogie mit den entsprechenden Verbindungen der Phenanthrenreihe offenbarten. Ich erwähne hier nur die Darstellung des Chrysoketons, der Chrysoglykolsäure, des Fluorenalkohols und Chrysofluorens durch *Bamberger* und *Kranzfeld*[12]), sowie die Darstellung der Chrysensäure durch *Bamberger* und *Burgdorf*[13]).

Bamberger und *Chattaway*[14]) suchten durch analogen Abbau, ähnlich wie *Graebe*, zu neuen Beweisen für die Konstitution des Chrysens zu gelangen. Die Chrysenformel, wie sie von *Graebe* aufgestellt wurde, liess sich nach 3 verschiedenen Schemen weiter auflösen, je nachdem das Chrysen vom α- oder β-Phenylnaphtalin herzuleiten ist.



[12]) Berl. Ber. 18. 1931.
[13]) Berl. Ber. 23. 2433.
[14]) Berl. Ber. 26. 1745.

Die Frage, ob der schon von *Graebe* erhaltene Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ α- oder β-Phenylnaphtalin ist, entscheidet somit notwendig über die Konstitution des Chrysens.

Bamberger und *Chattaway* erhielten nun sowohl aus Chrysochinon durch Destillation mit Natronkalk, sowie durch Decarboxylierung der Chrysensäure mit $Ca(OH)_2$ den *Graebe*'schen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$.

$$\begin{array}{l} C_{10}H_6-COOH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_{10}H_7 \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + CO_2$$

Es war diesmal möglich, die Identität dieser Verbindung mit einer bereits bekannten festzustellen. *Möhlau*[15]) hatte durch Einwirkung von Naphtalin auf Diazobenzolchlorid die beiden isomeren Phenylnaphtaline erhalten und deren Konstitution auf secundärem Wege ermittelt. Von diesen beiden erwies sich das β-Phenylderivat durchaus identisch mit dem *Graebe-Bamberger*'schen, aus Chrysochinon bezw. Chrysensäure erhaltenen Produkt. Derselbe Kohlenwasserstoff war auch von *Zincke*[16]) aus Styrolenalkohol bezw. Phenylacetaldehyd erhalten werden und von diesem als β-Phenylnaphtalin erwiesen worden.

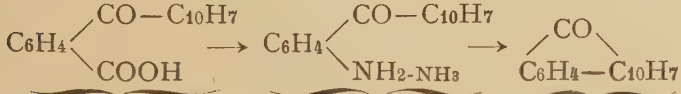
Infolge dieser Thatsache fiel die erste der drei möglichen Strukturformeln, als derselben widersprechend, weg. Zwischen den beiden restierenden, in welchen die sog. Methinbrücke einmal in α, das

---

[15]) B. 26, 1199.

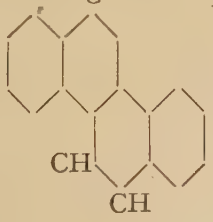
[16]) Ann. d. Ch. u. Pharm. 240, 137.

andere mal in β_2 des Naphtalinkernes gebunden ist, konnte nach den vorliegenden Resultaten noch keine Wahl getroffen werden. *Bamberger* hatte schon wegen der verhältnismässigen Seltenheit von ββ-Derivaten die 2. Formel für die wahrscheinlichere gehalten. *Graebe* und *Schestakow*[17]) fanden durch weiteres Studium Beziehungen zwischen α-Naphtalin- und Chrysenverbindungen, wodurch sie die 2. Formel mit grösster Wahrscheinlichkeit als die allein richtige erweisen konnten. Sie gelangten von dem Amid der α-Naphtoylbenzoësäure mittelst der Hofmann'schen Reaktion zu dem zugehörigen Amin, das sich durch Diazotieren und Erhitzen in Chrysoketon überführen liess.



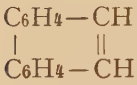
α-Naphtoylbenzoësäure — 2[1] Amnionaphtylphenylketon — Chrysoketon

Die wichtigen Resultate, dass 1. Chrysochinon und Chrysensäure beim Destillieren mit Kalk β-Phenylnaphtalin liefert, 2. dass man von der mit grosser Wahrscheinlichkeit als α-Naphtoylbenzoësäure charakterisierten zum Chrysoketon gelangt, klären in genügender Weise über die Bindungsverhältnisse im Chrysenmolekül auf. Es bleibt folgende Formel als allein mögliche übrig.

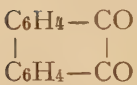


[17]) B. 29, 826.

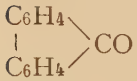
Übersicht über die wichtigsten Typen der Phenanthren- und Chrysenreihe.



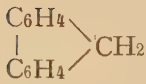
Phenanthren



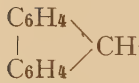
Phenanthrenchinon



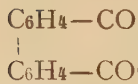
Diphenylenketon (Fluorenon)



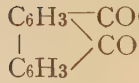
Fluorenalkohol



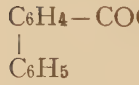
Fluoren



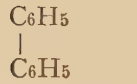
Diphensäure



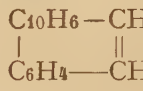
Diphenylenketons.



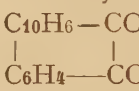
Phenylbenzoësäure



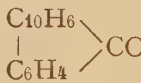
Biphenyl



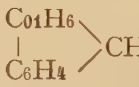
Chrysen.



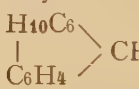
Chrysochinon



Chrysoketon (Chrysofluorenon)



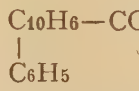
Chrysofluorenalkohol



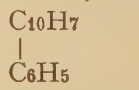
Chrysofluoren

— —

— —



Chrysensäure



β-Phenylnaphtalin

Allgemeine Ergebnisse.

Herr Prof. *Graebe* beauftragte mich mit nachstehenden Untersuchungen zu dem Zwecke, den Einfluss des Naphtalincomplexes im Chrysenmolekül auf den chemischen Charakter seiner Derivate, bez. die Änderung desselben den Phenanthrenverbindungen gegenüber zu studieren. Dieser Zweck deckt sich gleichzeitig mit einem andern, die der Diphensäure analoge Säure der Chrysenreihe:

$$C_{10}H_6 - CO_2H$$
$$|$$
$$C_6H_4 — CO_2H$$

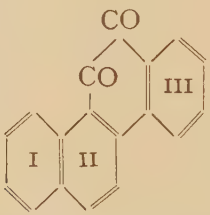
darzustellen. Ich hatte hierzu zwei verschiedene Wege eingeschlagen.

Erstens gedachte ich durch geeignete direkte Oxydation des Chrysochinons zu diesem Körper zu gelangen. Die mannigfaltigsten in dieser Richtung angestellten Versuche haben nicht zu dem gewünschten Resultat geführt. Die durch Oxydation des Chrysochinons bisher noch nicht erhaltene Säure erwies sich nach eingehender Untersuchung als identisch mit der von *E. Ador* entdeckten und von *Graebe* und *Juillard*[18]) näher untersuchten Diphtalylsäure (Benzilorthodicarbonsäure).

In dieser Reaktion liegt jedenfalls der wesentlichste Unterschied zwischen Phenanthren- und Chrysenverbindungen, wenn man die leicht vor sich gehende Oxydation von Phenanthrenchinon zu Diphensäure bedenkt. Es hat sich bei diesen Unter-

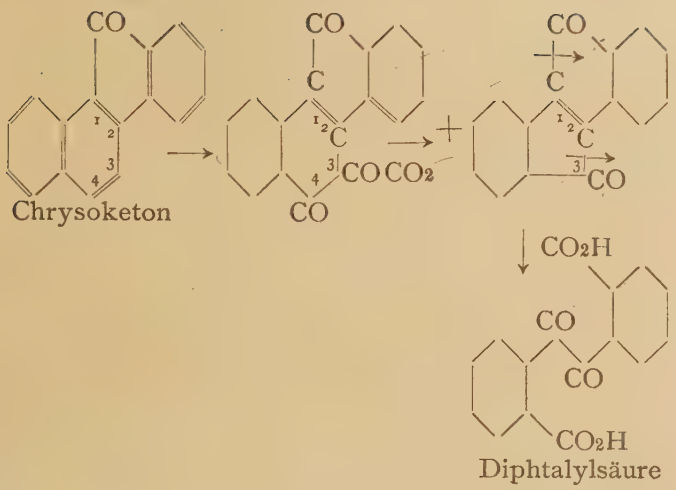
[18]) Ann. 242. 215.

suchungen herausgestellt, dass bei allen Oxydationsversuchen der Naphtalinkern des Chrysenmoleküls in Mitleidenschaft gezogen wird, wie dies von *Bamberger* schon vermutet wurde. Wenn man versucht eine Erklärung für diese merkwürdige Reaktion zu geben, so muss man annehmen, dass nicht der in der folgenden Figur mit I bezeichnete Teil des Naphtalinringes angegriffen wird, zu welcher Annahme man naturgemäss zuerst kommen könnte, sondern dass jener Teil (II), der die Bindung mit dem Benzolkern III vermittelt, aufgespalten wird.



Ausserdem wird es die Erklärung erleichtern, wenn man zunächst die Bildung von Chrysoketon als Zwischenprodukt annimmt. Dieselbe ist in der That sehr wahrscheinlich, wie aus den Versuchen hervorgeht, die mit Chrysoketon selbst gemacht wurden. (Siehe spezieller Teil). Dasselbe liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat unter ähnlichen Bedingungen als beim Chrysochinon ebenfalls Diphtalylsäure, aber in bedeutend besserer Ausbeute.

Man kann nun, um den Übergang von Chrysoketon in Diphtalylsäure zu erklären, folgende Zwischenstufen als wahrscheinlich annehmen:

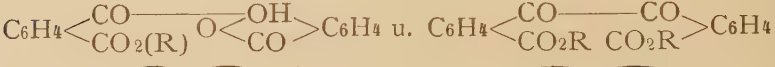


Diphtalylsäure

C_3 und C_4 werden vorübergehend zu CO-CO oxydiert, C_4 wird als Kohlendioxyd wegoxydiert, sodass ein ähnlicher Ketonring entsteht, wie bei der Bildung von Chrysoketon aus Chrysochinon und schliesslich werden beide Ketonringe geöffnet, indem die Ketongruppen in Carboxylgruppen übergehen, während an C_1 und C_2 Sauerstoff angelagert wird.

Die von *Graebe* und *Juillard* mitgeteilten Beobachtungen über die eigentümliche Ätherbildung der Diphtalylsäure entsprachen auch den meinigen. Diphtalylsäure liefert mit Methyl- oder Äthylalkohol und HClGas ein in kohlens. Alkalien unlösliches farbloses Monalkylderivat, während aus dem Silbersalz durch Jodalkyl neutrale gelb gefärbte Äther (Dialkylderivate) entstehen. Genannte Forscher schlagen für die 1. Gruppe von Verbindungen eine

isomere Formel vor[20]), die den Beobachtungen am besten entspricht, während den neutralen Äthern die normale Struktur zukommen soll.



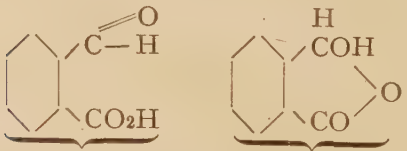
Monalkylderivat — Neutraler Äther.

Diese Anschauung hat zweifellos durch die mir gelungene Darstellung eines Diacetylderivates der Säure eine weitere Stütze erfahren, und man kann diese Anschauung vielleicht dahin erweitern, dass Diphtalylsäure je nach den Versuchsbedingungen nach 2 tautomeren Formeln reagiert, in ähnlicher Weise als die *Racine*'sche Phtalaldehydsäure.

Diphtalylsäure

Normale Form — Tautomere Form

Phtalaldehydsäure

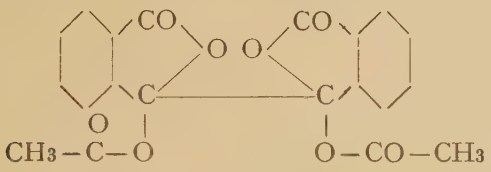


Normale Form — Tautomere Form

Nach letzterer Formel ist die Bildung eines Acetylproduktes zu erwarten. Die Darstellung desselben aus Diphtalylsäure und Acetylchlorid ist mir, wie im spez. Teil ausgeführt, in der That gelungen,

[20]) Ann. 242. 227.

wodurch jedenfalls die tautomere Form der Diphtalylsäure sehr wahrscheinlich gemacht worden ist.



Besonders erwähnenswert ist noch die in Lösung wie in fester Form constatierte gelbe Farbe des Calciumsalzes, das Kalium- und Silbersalz sind in fester Form dagegen farblos, in Lösung schwach gelb gefärbt. Ob die Tautomerieverhältnisse auch auf die Salze ausgedehnt werden dürfen, lässt sich nach meinen Versuchen nicht feststellen, jedenfalls aber entspricht die Konstitution des Calciumsalzes dem neutralen Äther, da nur die normale Form gefärbte Substitutionsprodukte liefern dürfte. Die Verschiedenheit in der Färbung der festen Verbindungen rührt wahrscheinlich von dem verschiedenen Krystallwassergehalt her.

Eine zweite Möglichkeit zu der fraglichen Säure

$$\begin{array}{l} C_{10}H_6-COOH \\ | \\ C_6H_4-COOH \end{array}$$

zu gelangen, bot die Umlagerung des Chrysochinonmonoxims. (Siehe Allgemeine Übersicht S. 24, Abs. VI.)

Ich stellte somit zunächst das bisher noch unbekannte Chrysochinonmonoxim nach der im speziellen Teil beschriebenen Methode dar.

Für dasselbe sind zwei strukturisomere Formeln in Betracht zu ziehen.

$$\begin{array}{l} C_{10}H_6-C=N-OH \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4-C=O \end{array} \quad \text{u.} \quad \begin{array}{l} C_{10}H_6-C=O \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4-C=N-OH \end{array}$$

Ich habe es, als meinen Zwecken fernerliegend, unterlassen, über diese Frage entscheidendes Material zu sammeln. *Beckmann* und *Wegerhoff*[21]) haben die interessanten Umlagerungen von aromatischen Ketoximen (Oximodoverbindungen) durch verschiedene Mittel, wie Phosphorpentachlorid, trockenes Salzsäuregas und Essigsäureanhydrid für eine Reihe von Verbindungen studiert.

$$C=N-OH \longrightarrow CO-NH.$$

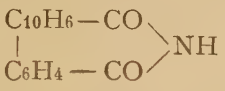
Bei der Umlagerung von Phenanthrenchinonmonoxim mit trockener Salzsäure und Essigsäureanhydrid hat *Wegerhoff* als Hauptreaktionsprodukt Diphenimid erhalten, das durch erschöpfende Verseifung leicht in Diphensäure umgewandelt werden kann. Es lag also hier ein Weg vor, um die der Diphensäure analoge Verbindung der Chrysenreihe darzustellen. Das Experiment hat ergeben, dass die Umlagerung des Chrysochinonmonoxims weniger glatt und einseitig verläuft, und dass die Temperatur von besonderem Einfluss auf den Umlagerungsvorgang ist.

Durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen war es mir möglich, 3 verschiedene Umlagerungsprodukte zu erhalten, und damit 2 Hauptfälle zu präcisieren.

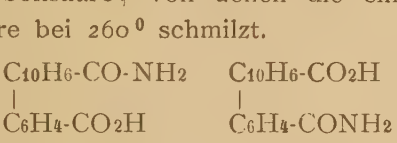
---

[21]) Ann. 252, 14.

I. Die bei 100° verlaufende Reaktion lieferte in der Hauptsache 2 stickstoffhaltige Säuren, deren Zusammensetzung von dem zu erwartenden Imid

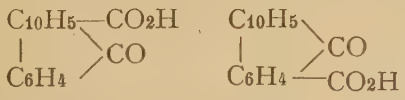


um das Plus eines Moleküles Wasser abwich. Es sind dies die beiden der Diphenaminsäure entsprechenden strukturisomeren Aminsäuren der Phenylnaphtalindicarbonsäure, von denen die eine bei 220°, die andere bei 260° schmilzt.

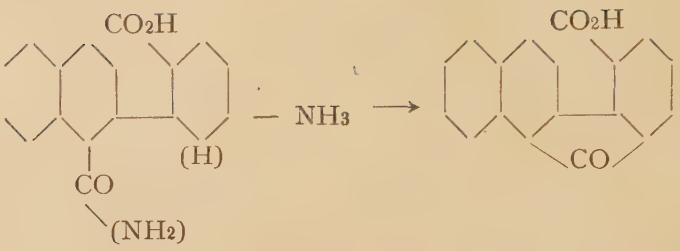


Es war mir nicht möglich gewesen, die beiden Säuren zu verseifen, trotzdem die verschiedensten Methoden angewandt wurden.

2. die bei 130° verlaufende Umlagerung lieferte neben einer der beiden Aminsäuren (260°) eine gelb gefärbte, stickstofffreie Säure deren Constitution einer Chrysoketoncarbonsäure entspricht, für die wieder 2 Strukturmöglichkeiten in Betracht kommen:



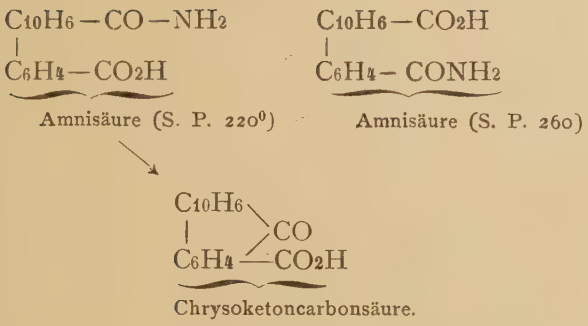
Ihre Bildung ist zweifellos einer sekundären Wirkung der in der Mischung vorhandenen Salzsäure zuzuschreiben, und zwar spaltet wahrscheinlich eine der beiden Aminsäuren unter dem Einfluss der Salzsäure ein Molekül Ammoniak ab, und bildet einen 5 gliedrigen Ketonring. Ich anticipiere hier eine der beiden möglichen Formeln:



Da nun bei diesem Versuch die Aminsäure (S. P. 220°), die beim vorigen in grösserer Menge entstanden ist, überhaupt nicht gefunden wurde, ihr Isomeres aber in ziemlich bemerkenswerter Quantität entsteht, so ist man wohl zu der Annahme berechtigt, dass sich die Chrysoketoncarbonsäure aus ihr gebildet habe. Dann aber lassen sich auf die Konstitutionsverhältnisse der 3 Verbindungen einige Schlüsse ziehen. Nimmt man mit *Bamberger* und *Burgdorf*[22]), die die Chrysensäure als eine phenylierte α-Naphtoësäure auffassen, weil sie schon in der Kälte durch conz. Schwefelsäure in Chrysoketon übergeht, an, dass die Aminsäure, welche die Amido-Gruppe im Naphtalinkern enthält, mehr zur Ketonbildung befähigt ist, so würde die Säure vom S. P. 220° die bei dem 2. Versuch (130°) nicht entstanden ist, Anlass zu dieser Ketonbildung gegeben haben, und folglich die Amidogruppe im Naphtalinkern haben. Für die beiden anderen Säuren folgt dann die Konstitution in entsprechender Weise:

---

[22]) Berl. Ber. 23. 2436.



Ein anderer Teil dieser Arbeit sollte sich mit der Frage nach der Konstitution der Chrysensäure beschäftigen. (S. Allgem. Uebersicht S. 24. Abschn. IV und V). Dieselbe kann sowohl als Phenylnaphtoësäure, wie auch als Naphtylbenzoësäure aufgefasst werden. Ihre Bildung aus Chrysoketon und Chrysochinon lässt beide Möglichkeiten zu. *Bamberger* sprach sich schon früher für die erstere Möglichkeit aus. Ich hoffte diese Frage mit Hilfe des der Chrysensäure entspr. Amins zu entscheiden, das ich aus dem Amid ders. Säure nach der *Hofmann*'schen Reaktion darzustellen gedachte. Da aber das „Aminophenylnaphtalin" in zu geringer Ausbeute erhalten wird, um mit ihm entscheidende Operationen vornehmen zu können, hatte ich die Arbeit in dieser Richtung aufgegeben. Bei dieser Gelegenheit aber ist es mir gelungen, die bisher existierenden Methoden zur Darstellung von Chrysochinon und dessen Überführung in Chrysensäure zu verbessern.

Gleichzeitig berichte ich über 2 bisher noch unbekannte Vorkommen des Chrysens.

Allgemeine Übersicht.

I. Neue Vorkommen des Chrysens.
   a) im Phenylnaphtylcarbazol von *Brunck*
   b) in den Destillationsrückständen des amerikanischen Petroleums.

II. Verbesserte Darstellungsweise des Chrysochinons und Eigenschaften desselben.

III. Neue Oxydationsversuche mit Chrysochinon.

IV. Darstellung der Chrysensäure.

V. Überführung der Chrysensäure in Aminophenylnaphtalin.
   a) Amid der Chrysensäure
   b) Aminophenylnaphtalin.

VI. Chrysochinonmonoxim und dessen Verhalten bei der *Beckmann*'schen Reaktion.

I. Neue Vorkommen des Chrysens.

a) Im Phenylnaphtylcarbazol von *Brunck*.

Im Jahre 1879 berichteten *Graebe* und *Knecht*[23]) über ein neues von *Brunck* unter den höchstsiedenden Teilen des Steinkohlenteers aufgefundenes Phenylnaphtylcarbazol. Es wurde aus den Destillationsrückständen des Rohanthracens durch Sublimation als grüne schuppige Masse erhalten. Zur Reinigung der durch Sublimation erhaltenen Masse haben *Brunck* und *Fischer* dieselbe mit siedendem Eisessig zweimal ausgezogen, den Rückstand aus Anilin krystallisiert und sublimiert. Unter den leichter löslichen Begleitern wurde nur die Gegenwart von Anthracen constatiert. Vor Beginn der vorliegenden Arbeit wurde mir von Herrn Prof. *Graebe* eine Untersuchung der Hydrüre dieses Phenylnaphtylcarbazoles übertragen, zu welchem Zwecke ich das erwähnte ungereinigte Rohprodukt benützte. Da aber alle mit demselben angestellten Reaktionen in hohem Grade unreine, harzige Produkte lieferten beschäftigte ich mich mit einer neuen Reinigungsmethode des Ausgangsmateriales. Bei dieser Gelegenheit gelang es mir, beträchtliche Mengen eines

---

[23]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 202, 2.

fremden Körpers herauszuarbeiten, der sich nach genauerer Untersuchung mit „Chrysen“ identisch erwies.

Die im folgenden angegebene Methode scheint für die Isolierung des Chrysens am vorteilhaftesten zu sein. 30 g rohes Phenylnaphtylcarbazol wurden mit je 300 g Toluol zweimal mehrere Stunden lang am aufsteigenden Kühler zum Sieden erhitzt und jedesmal am Heisswassertrichter filtriert. Der unlösliche grüngefärbte Rückstand enthält die Hauptmenge des Carbazols. Aus den vereinigten und etwa zur Hälfte bis zwei Drittel eingeengten Filtraten scheidet sich nach dem Erkalten ein schmutzig grünes Produkt von ungenauem Schmelzpunkt ($220-240^0$) aus. Dasselbe wird weiter mit Tetrachlorkohlenstoff behandelt. Ein Teil, der sich durch seinen hohen Schmelzpunkt als Phenylnaphtylcarbazol erwies, bleibt ungelöst, während der Rest in Lösung geht, und sich nach dem Erkalten in grünen schuppigen Krystallen ausscheidet, die bei 228^0 [24]) schon ziemlich scharf schmelzen, und stickstofffrei sind. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig stieg der Schmelzpunkt auf 250^0 und selbst auf 253^0 (korr.) Das schön krystallisierte Produkt ist auffallend grün gefärbt. Durch Auflösen in Toluol und Kochen mit einigen Tropfen reiner Salpetersäure ist es leicht weiss zu erhalten.

---

[24]) Die grosse Differenz zwischen dem S. P. reinen Chrysens und dem hier beobachteten kann nicht verwundern, da schon Liebermann constatierte, dass der S. P. Chrysen und Anthracen durch minimale Beimengungen bedeutend herabgedrückt wird.

Ebenso erhält man es aus der Pikrinsäureverbindung in farblosem Zustande.

Zur weiteren Charakterisierung stellte ich die Pikrinsäureverbindung dar.

Gleiche Gewichtsmengen Chrysen und Pikrinsäure wurden in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und kurze Zeit erhitzt. Es scheiden sich rasch rotbraune glänzende Nadeln aus, die bei 171° schmelzen[25]).

0,5000 g Pikrinsäureverbindung gaben 0.2531 g Pikrinsäure entsprechend 0,2716 g Ammoniumpikrat.

Berechnet: 50,11 % Gefunden: 50,63 %.

Durch Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit Natriumbichromat und Eisessig erhielt ich einen in prachtvollen roten glänzenden Nadeln krystallisierenden Körper, der nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 230° schmolz, und der sich in allen seinen Eigenschaften mit Chrysochinon identisch erwies. Er zeigte die *Bamberger*'sche und die von *Liebermann* angegebene hochcharakteristische Reaktion mit conc. Schwefelsäure. Er löste sich darin mit kornblumenblauer Farbe und konnte durch Wasser unverändert aus der Lösung wieder ausgefällt werden. Alle diese Thatsachen lassen kaum einen Zweifel darüber aufkommen, dass der in Frage stehende Kohlenwasserstoff Chrysen ist.

Was die Mengenverhältnisse anbelangt, in denen er sich in dem Rohcarbazol vorfindet, so konnte ich nach dieser Methode ungefähr 13% von dem Gewichte

---

[25]) Über den Schmelzpunkt der Pikrinsäureverbindung konnte ich in der Litteratur keine Angabe finden. Galletty, der sie zuerst darstellte, hat ihn nicht beobachtet.

des angewandten Rohproduktes einmal umkrystallisiertes bei 228° schmelzendes Produkt isolieren.

b) Chrysen aus den Destillationsrückständen des amerikanischen Petroleums.

Ein zweites Produkt wurde mir von Herrn Prof. *Guye* übergeben, der mir folgende Angaben über dessen Gewinnung machte, die ich in deutscher Übersetzung wiedergebe. „Dieses Chrysen wird durch wiederholte Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff des „Petrocens" erhalten, eines Produktes, das man am Ende der Destillation des amerikanischen Petroleums erhält. Man gewinnt auf diese Weise ungefähr 5—10% an Chrysen vom Gewichte des Petrocens. In den Mutterlaugen hat man geringe Mengen von Fluoranthen gefunden."

Das Produkt, wie ich es von Herrn Prof. *Guye* erhielt, war schwach gelb gefärbt, wie das Chrysen des Steinkohlenteers und zeigte einen Schmelzpunkt von 250°.

Es lieferte eine gut krystallisierende Pikrinsäureverbindung, das aus demselben erhaltene Chrysochinon war jedoch, wie auch aus seinem tiefen Schmelzpunkt von 215—218° hervorging, ziemlich unrein und krystallisierte sehr schlecht. Bei der Kalischmelze lieferte es bei geringerer Ausbeute eine ziemlich schwer zu reinigende Chrysensäure.

Das Vorkommen des Chrysens im amerikanischen Petroleums bietet nichts überraschendes, da auch schon *Graebe* und *Walter*[26]) das Vorhandensein

[26]) Berl. Ber. 14. 175.

von Picen in der Rektifikationsrückständen des kalifornischen Petroleums nachgewiesen haben.

II. Verbesserte Darstellung des Chrysochinons

Dieser Körper wurde bisher nach der von *Bamberger* und *Burgdorf*[27]) modifizierten *Liebermann*'schen Methode dargestellt. Sie bestand darin, feingepulvertes Chrysen in grossen Mengen Eisessig gelöst, durch allmählichen Zusatz von Chromsäure in Eisessig unter sorgfältigster Überwachung der oft 8—10 Stunden dauernden Reaktion zu oxydieren. Das Manipulieren mit grossen Eisessigmengen — um 50 g Chrysen zu verarbeiten waren beispielsweise 2 Kilo Eisessig nötig — andererseits der portionenweise nötige Zusatz der Chromsäure innerhalb 8—10 Std. sind zweifellos verbesserungsbedürftige Übelstände. Ich fand, dass durch Anwendung von Natriumbichromat[28]) an Stelle von Chromsäure die Reaktion wesentlich geringere Eisessigmengen erfordert, den Zusatz der Bichromatmenge auf einmal gestattet, und jede weitere Überwachung unnötig macht. Es wurden zur Ausprobierung der Proportionen verschiedene Versuche ausgeführt; der folgende hat die besten Resultate geliefert.

50 g gefärbtes Chrysen wurden mit 500 g Eisessig etwas angewärmt und 200—220 g Natriumbichromat in der Weise portionenweise zugegeben, dass es sofort vollständig gelöst wird. Bei zu rascher Zugabe sammelt es sich in geschmolzenem Zustande

---

[27]) B. d. d. ch. G. 23. 2433.

[28]) Die Anwendung des Nasalzes an Stelle des schwerer lösl. Kaliumbichromates ist vorteilhafter.

am Boden des Rundkolbens an und verursacht leicht ein Springen desselben. Nach 10—15 Minuten kann diese Operation beendet sein. Alsdann erhitzt man während 10—12 Stunden zum gelinden Sieden, bis die Lösung eine reine grüne Färbung angenommen hat. Schon während des Erhitzens scheidet sich an den kälteren Stellen des Gefässes das Chrysochinon in seiner charakteristischen roten Farbe aus. Nach dem Erkalten giesst man das Reaktionsgemisch in das gleiche Volumen heissen Wassers, filtriert vor der Pumpe ab und wäscht sorgfältig mit heissem Wasser aus, bis das Filtrat farblos geworden ist. Das Chinon wird teils krystallinisch, teils pulverig erhalten von lebhaft roter Farbe. Bei richtig geleitetem Gange ist es immer frei von nicht oxydiertem Chrysen und zeigt ohne vorheriges Umkrystallisieren einen Schmelzpunkt von 233—234°. In diesem Zustande ist es zur Weiterverarbeitung auf Chrysensäure und zur Oximierung genügend rein. Die Ausbeute beträgt unter diesen Umständen 95—96% der Theorie in Übereinstimmung mit den *Bamberger*'schen Beobachtungen. Das Chrysochinon krystallisiert sehr gut aus Alkohol, Benzol oder Toluol, als bestes Krystallisationsmittel hatte ich jedoch Eisessig gefunden.

Der Schmelzpunkt absolut reinen Chinons wurde in Übereinstimmung mit der *Schmitt*'schen Angabe bei 235° gefunden, korrigiert bei 239,5°[29]).

---

[29]) Unter korrigierten Schmelzpunkten verstehe ich solche, die mit Geissler'schen Thermometern (nach Graebe-Anschütz'scher Angabe) genommen wurden, deren Quecksilberfaden vollständig in Schwefelsäure eintauchte, und die mit Naphtalin corrigiert waren.

Um zu untersuchen, welchen Einfluss die Quantität des verwendeten Oxydationsmittels auf die Ausbeute ausübt, hatte ich folgenden Versuch angestellt.

0,5440 g Chrysochinon wurden mit 1 g Natriumbichromat und 5 g Eisessig 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser ausgefällt, abfiltriert und gewaschen. Der Rückstand bei 110° getrocknet.

	Vor d. Oxyd.	Nach d. Oxyd.
Subst. u. Wägegläschen:	14,1208	19.3428
»	13,5768	18,8469
	0,5440 g	0,4959 g

Gewichtsabnahme 8,9 %.

In der Mutterlauge war Phtalsäure vorhanden. Daraus geht wohl hervor, dass ein Überschuss des Oxydationsmittels keinen allzugrossen Einfluss auf die Reaktion hat.

Absorptionsspektrum des Chrysochinons.

Die intensiv blau gefärbte, mit einem schwach rötlichen Schimmer ausgezeichnete Lösung des Chinons in reiner conc. Schwefelsäure löschte den gelben, orangen und ein Stück des grünen Teils des Spektrums aus.

Bei starker Verdünnung beobachtet man ein breites, dunkles Band von 610—540 μμ Wellenlänge.

Die orangerot gefärbte Lösung des Chinons in Eisessig löschte den brechbaren Teil des Spektrums von 545 μμ Wellenlänge an vollständig aus. Bei grösserer Verdünnung war nichts charakteristisches mehr zu beobachten.

III. Neue Oxydationsversuche mit Chrysochinon.

Liebermann[30]) hatte in seiner grossen Arbeit über Chrysen schon konstatiert, dass als Endprodukt der Oxydation des Chrysochinons Phtalsäure erhalten werde, ohne dass es ihm gelungen wäre, ein Zwischenglied zu isolieren. Später teilten *Graebe* und *Bungener*[31]) mit, dass durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Säuren entstehen, deren Untersuchung sie jedoch nicht ausführten. Zuletzt beschäftigten sich *Bamberger* und *Burgdorf*[32]) mit der Erforschung der weiteren Oxydationsstufen des Chrysochinons, die alle dahin gerichtet waren, die noch unbekannte der Diphensäure analoge Säure darzustellen. Genannte Forscher fanden, dass die fragliche Säure aus dem Grunde nicht erhalten werden könne, weil die angewandten Oxydationsmittel das Naphtalinsystem in Mitleidenschaft ziehen. Sie hatten zwar durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung geringe Mengen einer gelbgefärbten Säure erhalten, auf deren eingehendere Untersuchung sie jedoch verzichteten. Dagegen hatten sie als Endglied der Oxydation auch mit Kaliumpermanganat Phtalsäure erhalten.

Ich hatte diese Versuche wieder aufgenommen, um vielleicht durch geeignete Wahl des Oxydationsmittels doch zu der vielbesprochenen Säure zu gelangen. Allein die verschiedensten Verhältnisse führten nicht zu dem gewünschten Ziel. Ich stellte

---

[30]) Ann. 158, 299.
[31]) B. 12, 1078.
[32]) B. 23, 2434.

Versuche an mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure unter Druck, mit Kaliumpermanganat in alkalischer und schwefelsaurer und endlich in wässriger Lösung bei den verschiedenartigsten Koncentrationsverhältnissen. Während erstere Operationen in der Hauptsache Phtalsäure lieferten, erhielt ich durch Oxydation mit Kaliümpermanganat in wässriger neutraler Lösung in sehr geringer Ausbeute eine farblose Säure, deren eingehende Untersuchung das überraschende Resultat förderte, dass sie mit der von *E. Ador* entdeckten und von *Graebe* und *Juillard*[33]) näher untersuchten Diphtalylsäure

$$\begin{array}{l} CO-C_6H_4-COOH \\ | \\ CO-C_6H_4-COOH \end{array}$$

identisch ist. Die theoretisch schwer vorauszusehende Bildung dieser Säure, die ausserordentlich geringe Ausbeute, die im besten Falle 5 % erreichte und endlich die Thatsache, dass die rohe Säure in Gemeinschaft mit einer C ärmeren Verbindung auftrat, die ihre Reindarstellung ausserordentlich erschwerte, und mir bei den Analysen zunächst Zahlen lieferten, die auf eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_6$ schliessen liessen, veranlassten mich eine Reihe von Versuchen unabhängig von jenen Forschern auszuführen, die schliesslich die Identifizierung der Verbindung mit Diphtalylsäure zur Folge hatten. Bei diesen Gelegenheit bin ich zu einigen neuen Resultaten gelangt, die vielleicht neues Material zur Beurteilung der bei diesem interessanten Körper beobachteten Tautomerieverhältnissen bilden können.

---

[33]) Ann. 242, 214.

Folgender Versuch lieferte die günstigsten Resultate: 5 g Chrysochinon wurden in einem Blechgefäss*) mit 10 g Kaliumpermanganat und 550 – 600 ccm Wasser unter häufigem Umschütteln zum Sieden erhitzt, bis die Permanganatlösung völlig entfärbt war. Es war dies nach 7—8 Stunden gewöhnlich der Fall. Hierauf wurde vor der Pumpe abgesaugt und die schwach gelb gefärbte Lösung auf ein kleines Volumen eingeengt. Durch Zusatz der der Permanganatmenge entsprechenden Quantität Salzsäure wurde die in Wasser unlösliche schwachgelbgefärbte Säure in krystallinischem Zustande ausgeschieden. Nebenbei will ich noch erwähnen, dass die Anwendung des Chrysochinons in feinerer Verteilung, herbeigeführt durch Auflösen in conc. H_2SO_4 und Fällen der Lösung mit Wasser oder nach Art des Phenanthrenchinons, durch Suspendieren in Alkohol und Verjagen des letzteren mittelst Wasser, die Ausbeuteverhältnisse in keiner Weise verbesserte.

Auf diese Weise erhielt ich aus 5 g Chinon ungefähr 0,25 g rohe Säure vom S. P. 242—244°, während aus dem unlöslichen Rückstand 3,1 g Chinon mittelst Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure unverändert zurückgewonnen wurden, die zu neuen Oxydationen verwendet werden konnten. Durch Verstärkung der Konzentration wurde gewöhnlich die Ausbeute und die Reinheit der Säure verringert, bei Anwendung grösserer Chinonmengen (25 g) auf

*) Des Arbeiten in Glasgefässen ist von Nachteil, da die meisten derselben durch langes Inberührungsein mit kochender $KaMnO_4$-Lösung angegriffen wird, Kieselsäure abgeben, die schwer von Diphtalylsäure zu trennen ist.

einmal unter Beibehaltung der obigen Verhältnisse blieb die Ausbeute die gleiche. In den Mutterlaugen fanden sich immer betrachtliche Mengen von Phtalsäure. Da die Säure in den gewöhnlich angewandten Solventien unlöslich oder höchstens schwer löslich ist, konnte ich sie anfangs nur schwer krystallisiert und rein erhalten, aus welchem Grunde auch die ersten Analysenzahlen zu nieder ausfielen. Erst als ich die Säure durch Überführen in das Kaliumsalz reinigte und sie andererseits aus dem Äthylester isolierte erhielt ich Zahlen, die mit der Formel $C_6H_{10}O_6$ im Einklang standen. Der Schmelzpunkt der aus dem Kaliumsalz und dem Äthylester erhaltenen Säure wurde bei 260^6 gefunden, wie auch von *Graebe* und *Juillard* der Schmelzpunkt der nicht krystallisierten, aber trotzdem analysenreinen Säure bei 260^0 gefunden wurde. Wiederholt aus Phenol krystallisierte Säure schmilzt aber nach den Angaben dieser Chemiker bei 273^0.

Analysen:

I. 0,1373 g Substanz gaben 0,3154 g CO_2 und 0,0414 g H_2O.

II. 0,1609 g Substanz gaben 0,3701 g CO_2 und 0,0483 g H_2O.

III. 0,1360 g Substanz gaben 0,3193 g CO_2 und 0,0415 g H_2O.

IV. 0,1540 g Substanz gaben 0,3612 g CO_2 und 0,0494 g H_2O.

V. 0,1352 g Substanz gaben 0,3177 g CO_2 und 0,0435 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden:				
$C_{16}H_{10}O_6$:	I.	II.	III.	IV.	V.
C 64,42	62,64	62,71	64,00	63,97	64,09
H 3,36	3,35	3,36	3,39	3,56	3,57.

I. und II. wurden aus einmal aus Alkohol umkrystallisierter Säure erhalten.

III. und IV. aus durch Überführung in das Kasalz gereinigter Säure.

V. aus durch Überführung in den Äthylester gereinigter Säure.

Titration der Säure

(Indicator: Lackmuslösung).

I. 0,2578 g Säure gebrauchten 12,09 ccm NH_3 Lösung (Titer 0,0024).

II. 0,3428 g Säure gebrauchten 16,07 ccm NH_3 Lösung.

Berechnet für	Gefunden	
2 NH_3:	I.	II.
11,40 %	11,26	11,69.

Beim Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt spaltet sie in lebhafter Weise Wasser ab. Durch vorsichtiges Erhitzen der Schmelze sublimiert Phtalsäureanhydrid in der charakteristischen Nadelform, während ein hochschmelzender Körper zurückbleibt, der durch einmaliges Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure rein war, und sich sowohl durch seinen hohen Schmelzpunkt (335°), als auch durch seine charakteristische Schwefelsäurereaktion mit Diphtalyd identisch erwies.

Die übrigen zur Charakterisierung bez. Konstitutionsbestimmung der Säure unternommenen Ver-

suche führe ich genauer an, da dieselben alle unabhängig von den Versuchen *Graebe* und *Juillards* ausgeführt wurden, ehe die Identität der Säure durch mich festgestellt war.

Die Salze sind mit Ausnahme des Silbersalzes von mir zum ersten Male dargestellt worden.

Kaliumsalz

$C_{16}H_8O_6Ka_2$.

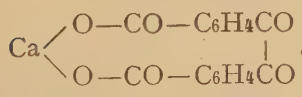
Man erhitzt 2 Teile Säure mit 1 Teil calciniertem Kaliumcarbonat auf dem Wasserbade bis gerade alles gelöst, und die Lösung neutral bleibt. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade, bis die Masse beginnt zähflüssig zu werden, nimmt man mit hochprocentigem Alkohol auf. Das Kasalz scheidet sich dann als farbloses an feuchter Luft zerfliessliches Krystallpulver aus. Bei 110° trat Gewichtsconstanz ein. In wässriger Lösung ist es schwach gelb gefärbt.

Analyse:

0,2022 g Substanz gaben 0,0948 g Ka_2SO_4.

Berechnet für $C_{16}H_8O_6K_2$:	Gefunden:
20,85 %	20,96 %.

Calciumsalz



1 g Säure wurde mit der genügenden Menge Calciumoxyd und Wasser gekocht, abfiltriert und in das Filtrat Kohlensäure eingeleitet. Die nochmals filtrierte Flüssigkeit wurde zur Trockene verdampft

und der Rückstand aus 50%igem Alkohol umkrystallisiert. Das Salz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und wie die neutralen Äther der Säure gelb gefärbt. Die Ca-Bestimmung wurde mit Ammoniumcarbonat ausgeführt. um die Säure wieder zurückgewinnen zu können. 0,2126 g Substanz verloren bei 150° 0,0076 g H_2O.

Berechnet für ½ Mol. H_2O.	Gefunden:
2,9	3,5%.

0,2050 g wasserfreies Salz gaben 0,0315 g CaO.

Berechnet	Gefunden:
11,90%	11,03%.

Silbersalz

$C_{14}H_8O_2(CO_2Ag)_2$

Es entsteht beim Versetzen einer conz. Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat als weisser lichtempfindlicher Niederschlag. Aus heissem Wasser umkrystallisiert liefert es glänzende Nadeln.

Analyse:

0,2316 g Substanz gaben 0,0978 g Ag.

Berechnet:	Gefunden:
Ag. 42,18%.	42,23%.

Mono-Methylderivat.

Bei Darstellung der Äther stiess ich auf dieselben interessanter Merkwürdigkeiten, wie s. z. *Graebe* und *Juillard*[34]). Durch Einleiten von Chlor-

[34]) Ann. 242. 225.

wasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Säure entsteht eine in Na_2CO_3 in der Kälte unlösliche Verbindung, deren Zusammensetzung nach meinen Ergebnissen vollkommen einem Monomethylderivat entspricht, während *Graebe* und *Juillard* bei ihren Analysen Zahlen fanden, die sowohl von den für Diphtalylsäure, wie von den für den sauren Äther berechneten abwichen. Der Schmelzpunkt der Verbindung wurde bei 273° gleich jenen Chemikern gefunden.

Analysen:

I. 0,1527 g Substanz gaben 0,3650 g CO_2 und 0,0606 g H_2O.

II. 0,1549 g Substanz gaben 0,3714 g CO_2 und 0,0584 g H_2O.

III. 0,1542 g Substanz gaben 0,3694 g CO_2 und 0,0586 g H_2O.

Berechnet für		Gefunden:		
$C_{16}H_9O_6(CH_3)$		I.	II.	III.
C:	65,38	65,22	65,39	65,36
H:	3,85	4,39	4,19	4,21.

Aus dem Silbersalz dagegen erhielt ich durch Einwirkung von Jodmethyl den citronengelb gefärbten in Tafeln krystallisierenden, bei 190—191° schmelzenden neutralen Dimethylester.

Äthylderivat

$C_{16}H_9O_6(C_2H_5)$.

Derselbe entsteht beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Lösung der Säure in absolutem Alkohol. Die Reindarstellrng wurde wesentlich

erschwert dadurch, dass aus der rohen Säure neben dem Hauptprodukt noch ein in Alkohol schwerer lösliches Produkt erhalten wurde, dass bei 202° schmolz und nach dem Analysenbefund kohlenstoffärmer war. Die Analysenzahlen wurden deshalb auch etwas zu nieder gefunden. Durch alkoholisches Kali wurde der Ester glatt in die Säure zurückverwandelt.

Analysen:

I. 0,1529 g Substanz gaben 0,3690 g CO_2 und 0,0690 g H_2O.

II. 0,1793 g Substanz gaben 0,4330 g CO_2.

Berechnet für $C_{16}H_9O_6(C_2H_5)$		Gefunden: I.	II.
C:	66,25	66,85	66,85
H:	4,32	—	5,01.

Durch Destillation der Säure über Natronkalk erhielt ich zwar ein bei 190—200° schmelzendes Produkt, dessen Geruch an Xanthon erinnerte, es gelang mir jedoch nicht wegen der geringen Quantität dasselbe näher zu charakterisieren. Aus allen diesen Reaktionen folgt zweifellos, dass die durch Oxydation von Chrysochinon erhaltene Säure Diphtalylsäure ist.

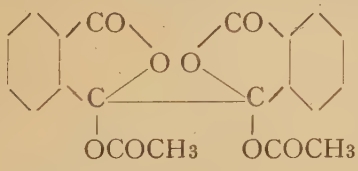
Oxydation von Chrysoketon.

Ich hatte unter den allgemeinen Ergebnissen angeführt, dass sich die Bildung von Diphtalylsäure aus Chrysochinon bei Annahme von Chrysoketon als intermediäres Produkt erklären lasse. Zur Be-

gründung dieser Anschauung stellte ich einige Oxydationsversuche mit Chrysoketon unter analogen Verhältnissen an. Das Keton wurde nach der *Bamberger*'schen Methode [35]) durch Destillation des Chinons mit Bleioxyd dargestellt. Zur Oxydation verwendete ich auf 1 Teil Keton 2 Teile Kaliumpermanganat in der hundertfachen Menge Wasser gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bis zur Entfärbung der Permanganat-Lösung im Sieden erhalten und die Säure in analoger Weise gewonnen, wie dies beim analogen Versuch mit Chrysochinon ausführlich dargestellt ist.

Aus 4 g Keton wurde 1,2 g Diphtalylsäure gewonnen.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Diphtalylsäure.



Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die Säure ist es mir gelungen, ein Diacetylderivat derselben zu erhalten.

1 g Säure wurden mit einem beträchtlichen Überschuss von Acetylchlorid 24 Stunden lang in der Kälte in Berührung gelassen, worauf das überschüssige Acetylchlorid auf dem Wasserbade verjagt wurde. Das zähe Reaktionsprodukt wurde mit Natriumcarbonat in der Kälte behandelt und hierauf

[35]) B. 23. 2433.

aus Eisessig unter Zusatz geringer Mengen von Essigsäureanhydrid krystallisiert. Es bildeten sich farblose Nadeln, die bei 234° ohne Zersetzung schmolzen.

Analyse:

berechnet für die Formel $C_{16}H_8O_6(C_2H_3O)_2$

0,1453 g Substanz gaben 0,3318 g CO_2 und 0,0512 g H_2O.

Ber. f. $C_{16}H_8O_6(C_2H_3O_2)_2$	Gefunden:
C 62,82	62,28
H 3,66	3,91.

IV. Darstellung von Chrysensäure

$C_{10}H_6-COOH$
|
C_6H_5.

Chrysensäure wurde zum ersten Male von *Bamberger* und *Burgdorf* durch Eintragen von Chrysochinon in schmelzendes Kaliumhydroxyd dargestellt[36]). Die Ausbeute, über die genannte Forscher keine Angaben machen, sind nach meinen Beobachtungen gering. Sie betrug im günstigsten Falle 20—21 % der Theorie. Nun wird von jenen Chemikern über den Mechanismus der Reaktion die Annahme gemacht, dass das Chrysochinon unter dem Einfluss des schmelzenden Alkalis die Atomgruppe CO verliere, und in Chrysoketon übergehe, das durch weitere Einwirkung unter Aufnahme der Elemente des Wassers zu Chrysensäure aufgespalten werde.

$$\begin{array}{l} C_{10}H_9-CO \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4-CO \end{array} = \begin{array}{l} C_{10}H_6 \diagdown \\ | \quad\quad\quad CO + CO \\ C_9H_4 \diagup \end{array}$$

[36]) B. 23, 2433.

$$\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CO + H_2O = \begin{matrix} C_{10}H_6-COOH \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

Da andererseits Chrysochinon beim Destillieren mit Bleioxyd in mässiger Ausbeute in Chrysoketon übergeht, so schien die Annahme gerechtigtfertigt, dass durch Zusatz eines oxydierenden Mittels zur Kalischmelze des Chrysochinons eine Verbesserung der Ausbeute bewirkt werden könne. In der That hat das Experiment diese Annahme bestätigt, die Ausbeute wurde nahezu um das Doppelte erhöht. Ich hatte Versuche mit Kaliumchlorat, Kaliumnitrat, Bleioxyd und Bleidioxyd angestellt, mit letzterem erzielte ich die besten Resultate.

5 g Chinon werden mit 7 g Bleidioxyd in der Reibschale innig gemengt und portionenweise in ein auf 225—230° erhitztes Gemenge von 50 g Kaliumhydroxyd und 5 g Wasser unter fleissigem Umrühren eingetragen. Die Einwirkung ist eine äusserst heftige, sodass man gut thut, mit der Zugabe neuer Mengen zu warten, bis die Reaktion jedesmal beendet ist. Die Gesamtdauer beträgt etwa $^1/_2$ Stunde, worauf man etwa noch die gleiche Zeitdauer die Schmelze auf der nämlichen Temperatur erhält. Die erkaltete, grobkörnige, schwarzgrüne Masse wird mit Wasser aufgenommen, wobei man eine rote körnige Krystallmasse am Boden sich absetzen sieht, die von Mennige herrührt. Nach annäherndem Neutralisieren mit 25 g conc. Schwefelsäure, das unter fleissigem Umschütteln geschehen muss, um die Abscheidung harziger Säurepartikelchen zu verhindern, wird kochend heiss filtriert und der

Rückstand nochmals mit $^1/_2$ l Wasser aufgekocht. Die schwach alkalischen Filtrate werden eingeengt und so von der Hauptmenge des Kaliumsulfates befreit. Die Abscheidung von flockigem Hydrochinon bezw. dessen Kaliumsalzes, wie sie *Bamberger* und *Burgdorf* bei ihren Versuchen constatierten, konnte ich nicht beobachten, was wahrscheinlich der Wirkung des Bleidioxydes zuzuschreiben ist. Nach nochmaligem Abfiltrieren wird die Flüssigkeit in dünnem Strahle und unter tüchtigem Umrühren in mit Eis gekühlte verdünnte Schwefelsäure eingegossen, wobei sich die Chrysensäure in schwach rötlich gefärbten Flocken ausscheidet.

Um die Säure rein zu erhalten, krystallisierten sie *Bamberger* und *Burgdorf* aus Benzol mehreremale um, oder verwandelten sie in das gut krystallisierende Bariumsalz. Nach meinen Beobachtungen ist sie nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure vollständig rein. Man verfährt zweckmässig in der Weise, dass man die rohe Säure in möglichst wenig Eisessig löst und zu der warmen Lösung solange tropfenweise Wasser zugiebt, bis die Säure sich in den charakteristischen atlasglänzenden Blättchen auszuscheiden beginnt. Der Schmelzpunkt wurde schon nach einmaligem Umkrystallisieren bei $186{,}5^0$ gefunden. Die Ausbeute betrug glatt 40%.

Ich hatte einen analogen Versuch mit Phenanthrenchinon angestellt, um in ähnlicher Weise Biphenylmethylsäure zu erhalten, die gewöhnlich aus Fluorenon dargestellt wird, das erst wieder aus Phenanthrenchinon bereitet werden muss. Ich erhielt jedoch

ein schwer trennbares Gemisch von Biphenylmethyl- und Diphensäure.

V. Überführung der Chrysensäure in Amino-β-Phenylnaphtalin.

$$C_{10}H_6(C_6H_5)-COOH \longrightarrow C_{10}H_6(C_6H_5)-CO-NH_2 \longrightarrow C_{10}H_6(C_6H_5)-NH_2.$$

a) Amid der Chrysensäure

$$C_{10}H_6(C_6H_5)-CO-NH_2.$$

Zur Überführung der Chrysensäure in ihr Amid hatte ich die von *Graebe* und *Rateanu*[37]) angegebene Vorschrift über die Darstellung des Amids der Biphenylmethylsäure mittelst des Chlorides benützt. Die Isolierung des Chlorids war hier ebensowenig, wie in dem analogen Fall, nötig.

5 g Chrysensäure wurden mit 5—6 g Phosphorpentachlorid im Mörser gut verrieben, wobei sich die ganze Masse unter starker Salzsäureentwicklung und Erwärmen in einen dünnflüssigen Brei verwandelt. Das Gemisch des Chlorides mit Phosphoroxychlorid wird mit 50—60 g Benzol in einen Kolben gespült und bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung auf zum Wasserbade zum gelinden Sieden erhitzt. Als ich bei einem Versuch das Erwärmen über freier Flamme vornahm, wobei zweifellos die Gefässwände zu hoch erwärmt wurden, konnte ich dieselbe Reaktion constatieren wie sie obengenannte Forscher für das Chlorid der Biphenylmethylsäure beim Destil-

[37]) Ann. 279, 263.

lieren desselben angeben. Das Chlorid war unter Salzsäureabspaltung in Chrysoketon übergegangen, das ich an Stelle des gesuchten Amides in seinen charakteristischen roten Nadeln vom S. P. 132° erhielt.

$$\begin{array}{l} C_{10}H_6-CO-Cl \\ | \\ C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_{10}H_6 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \!\!>\!\! CO + HCl$$

Nach dem Erkalten leitet man in die benzolische Lösung des Chlorides unter Kühlung durch Kalk getrocknetes Ammoniakgas ein. Da sich die Zuleitungsröhre leicht verstopft, versieht man sie am besten mit einer trichterförmigen Erweiterung. Es scheidet sich sofort ein gelblich gefärbter Niederschlag aus. Man filtriert vor der Pumpe und treibt aus dem Filtrat das Benzol mit Wasserdampf über. Niederschlag und Destillationsrückstand werden mit Wasser behandelt und mit Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt. Salmiak und phosphorsaures Ammoniak, sowie ein Teil unangegriffener Chrysensäure gehen in Lösung und das Amid bleibt als lockere gelblich gefärbte Masse zurück, die leicht geringe harzige Beimengungen enthält. Durch Krystallisation aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle ist es leicht rein zu erhalten. Es krystallisiert in wohl ausgebildeten Zwillingsformen. Sein Schmelzpunkt wurde bei 169,5° gefunden.

Analyse:

0,1532 g Substanz gaben 0,4631 g CO_2 und 0,0733 g H_2O.

0,3019 g Substanz gaben 11,1 ccm N bei 23,6° und 727 mm B.

	Berechnet	Gefunden
C	82,59 %	82,44
H	5,26 %	5,32
N	5,66 %	5,90 %

$$\begin{array}{l} C_{10}H_6-COOH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l} C_{10}H_6-CO-Cl \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + HCl + POCl_3$$

$$\begin{array}{l} C_{10}H_6-CO-Cl \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + 2NH_3 = \begin{array}{l} C_{10}H_6-CO-NH_2 \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + 2NH_4Cl$$

Das Amid ist in Alkohol ziemlich leicht löslich, aus dem es in den erwähnten Formen krystallisiert, in geringem Masse löslich in heissem Wasser und fast unlöslich in Äther. Durch alkoholisches Kaliumhydroxyd bei 160—170° wurde es glatt in Chrysensäure zurückverwandelt.

b) Amino-β-Phenylnaphtalin.

$$\begin{array}{l} C_{10}H_6-NH_2 \\ | \\ C_6H_5. \end{array}$$

Wie ich schon in der Einleitung hervorgehoben, scheiterte mein Vorhaben mit Hilfe dieses Amines, Aufklärung über die Konstitution der Chrysensäure zu schaffen, an dem trägen Gange der *Hofmann*'schen Reaktion. Während das Amid der Biphenylmethylsäure fast quantitativ in o-Aminobiphenyl verwandelt werden kann, wird von dem Amid der Chrysensäure kaum der zehnte Teil angegriffen. Die wenig möglichen Modifikationen der typischen Methode führten keine Verbesserung herbei. So wandte ich z. B. um eine leichtere Einwirkung zu ermöglichen das Amid in aufgelockertem feuchtem Zustande

an, zu welchem Zwecke seine alkoholische Lösung in dünnem Strahle in Eiswasser gegossen wurde; man erhält es so in weissen Flocken, die vor ihrer Anwendung nicht getrocknet wurden, sondern deren Feuchtigkeitsgrad in einem geringen Teil ermittelt wurde. Die Ausbeute wurde dadurch jedoch nicht wesentlich verbessert. Ein Erwärmen des Gemenges von Amid und Hypobromitlösung auf dem Wasserbade, wie es *Graebe* und *Blumenfeld* zur Gewinnung des 1-Aminoanthrachinons anwandten, war ebenfalls ohne Erfolg. Endlich suchte ich mit einer 4 Monate alten Hypobromitlösung vergebens bessere Resultate zu erreichen, da nach einer Beobachtung von *Kippenberg*[38]) das Alter der Lösung von Einfluss auf den Gang der *Hofmann*'scken Reaktion sein soll.

Ich wähle unter den verschiedenen Versuchen den folgenden: 5 g Amid nach obiger Beschreibung in feiner Verteilung erhalten, wurden in einem Mörser mit 20—25 ccm 10%iger Natronlauge zu einem möglichst feinen Brei verrieben und mit 50 ccm einer aus 40 g Br 80 g NaOH und 500 ccm Wasser dargestellten Hypobromitlösung versetzt, bei Lufttemperatur gut durchgerieben, wobei sich die Masse nach und nach dunkelbraun färbte und dann noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Man filtriert und behandelt das dunkelgefärbte Produkt mit starker Salzsäure, wobei ein geringer Teil in Lösung geht. Aus der Lösung wird das Amid in weissen Nadeln durch Ammoniak oder Natronlauge gefällt. Durch wiederholtes Behandeln des Rück-

[38]) B. 30. 1130.

standes in der angegebenen Weise kann man 0,5 g Amin erhalten.

Es ist in Alkohol und Äther sehr leicht löslich, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen zarten Nadeln, die bei 95° schmelzen. Im Gegensatz zum o-Aminobiphenyl ist es mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Es liefert ein wohl krystallisiertes salzsaures Salz.

Amino-β-phenylnaphtalinchlorhydrat

$$C_{10}H_6(NH_2 . HCl)(C_6H_5)$$

Das salzsaure Salz der Base entsteht beim Kochen der letzteren mit wenig conc. Salzsäure und Zugabe von Wasser bis zur völligen Lösung, oder auch beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Base. Es krystallisiert aus der wässrigen Lösung in farblosen Nadeln, die bei 205° unter Salzsäure-Abspaltung schmelzen.

Analyse:

0,2092 g Substanz gaben 0,1160 g AgCl.

Ber. f. $C_{10}H_6(NH_2.HCl)(C_6H_4)$	Gefunden
13,89 % Cl	13,71 %.

VI. Chrysochinonmonoxim und dessen Umlagerung.

a) Chrysochinonmonoxim

$$C_{16}H_{10}\begin{cases} C=NOH \\ | \\ CO \end{cases}$$

Chrysochinon wird mit der theoretischen Menge salzsauren Hydroxylamins und Alkohol unter Zusatz

der dem Hydroxylamin entsprechenden theoretischen Menge Natriumcarbonat unter Rückfluss einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Es ist unnötig, dass die gesamte Chinonmenge in Lösung gebracht wird. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Umwandlung beendet, was an der Farbenänderung leicht zu erkennen ist. Das intensiv rot gefärbte Chinon und dessen ebenso gefärbte Lösung in Alkohol haben eine gelborange Farbe angenommen. Der grösste Teil des Oxims scheidet sich nach dem Erkalten der Lösung aus. Zu seiner weiteren Reinigung krystallisiert man es vorteilhaft aus Eisessig um, wodurch es in sternförmig angeordneten seidenglänzenden Nadeln erhalten wird, oder man löst es in Natronlauge und fällt die Lösung mit verdünnter Salz- oder Essigsäure. Es schmilzt nach einmaligem Umkrystallisieren konstant bei 160—161°.

Analyse:

0,2375 g Substanz gaben 10 ccm Stickstoff (über Natronlauge) bei 732 mm B. und 17° T.

Ber. f. $C_{18}H_{11}NO_2$	Gefunden
N 5,13%	4,70%.

Das Oxim ist in Alkohol, Benzol, Eisessig mässig löslich, aus denen es gut krystallisiert zu erhalten ist. In conc. reiner Schwefelsäure löst es sich mit intensiv violettroter Farbe, im Gegensatz zum Chrysochinon, das sich darin mit blauer Farbe löst. Wie bei diesem ist die Reaktion ausserordentlich empfindlich. Durch Wasser kann das Oxim unverändert aus der Lösung wieder ausgefällt werden. Beim Kochen mit sehr verdünnter Natronlauge bildet

es eine dunkelgefärbte Lösung, aus der sich beim Erkalten lange bronzefarbene Nadeln eines Natriumsalzes ausscheiden, das aber schon in Berührung mit feuchter Luft langsam und oberflächlich, vollständig beim Kochen mit Wasser in das Oxim zurückverwandelt wird.

b) Verhalten des Chrysochinonmonoxims bei der Beckmann'schen Reaktion.

Wie schon in der Einleitung ausführlicher hervorgehoben, ist der Verlauf der *Beckmann*'schen Reaktion für das Chrysochinonmonoxim sehr von der Temperatur abhängig. Es war mir durch Variierung der Versuchsverhältnisse möglich 2 besondere Fälle zu unterscheiden.

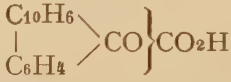
Die bei 100^0 verlaufende Reaktion lieferte 2 strukturisomere N haltige Säuren vom S. P. 220^0 und 260^0, von denen erstere in überwiegender Menge entstand, letztere je nach den Bedingungen in Gemeinschaft mit einem niederer schmelzendem Produkt, das durch verseifende Mittel leicht in die Säure vom S. P. 260^0 übergeführt werden kann. Die beiden N haltigen Säuren entsprechen nach ihrer Zusammensetzung 2 isomeren Aminsäuren von der Formel:

$$\begin{array}{ll} C_{10}H_6(CONH_2)(COOH) & C_{10}H_6(COOH)(CONH_2). \\ 1,2 & 1,2 \end{array}$$

Die niedriger schmelzende Verbindung, die ich in geringer Menge isoliert habe, entspricht einem Acetylderivat der Säure vom S. P. 260.

Bei $130-140^0$ ist die unter sonst gleichen Bedingungen vorgenommene Reaktion eine wesentlich andere.

Es entstehen in annähernd gleichen Mengenverhältnissen 2 Säuren. Die eine ist die eben besprochene Aminsäure vom S. P. 260°, die zweite, eine gelbgefärbte N freie Säure vom S. P. 283°, die ihrer Zusammensetzung nach als eine Chrysoketoncarbonsäure aufzufassen ist.



Ohne Essigsäureanhydrid konnte ich keine Einwirkung beobachten. Concentrierte Schwefelsäure war ausser einer Auflösung sowohl bei Wasserbadtemperatur, als auch bei 120° ohne Einwirkung auf das Oxim.

1. Versuch mit Beckmann'scher Mischung bei 100°.

3 g Oxim wurden mit dem 10fachen Gewicht Eisessig, dem 20 proc. Essigsäureanhydrid zugesetzt worden waren, in ein schwer schmelzbares Glasrohr gebracht- und in die Mischung unter Kühlung bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Es resultierte eine dunkelbraun gefärbte Lösung neben einer ansehnlichen Quantität ungelösten Oxims. Die gesamte Masse wurde nun im zugeschlossenen Rohr auf genan 100° erhitzt. Nach 3—4 stündigem Erhitzen schien die Reaktion beendet, was sich äusserlich durch dunkelgrüne Färbung der Lösung kundgab.

Nachdem der Röhreninhalt in Wasser gegossen und die zur Neutralisation genügende Menge Natriumcarbonat zugesetzt worden war, wurde vor der

Pumpe abgesaugt, Rückstand und Filtrat gesondert behandelt. Der Rückstand stellte eine grünliche, harzige Masse dar. Da zunächst für meinen Zweck die Gewinnung der Phenylnaphtalindicarbonsäure und weniger das eigentliche Umlagerungsprodukt von Interesse war, so unterwarf ich den Rückstand direkt der Einwirkung verseifender Mittel. Nach 2—3 stündigem Erhitzen mit wässriger Kalilauge ging ein beträchtlicher Teil in Lösung, während der Rest als schwarze klebrige Masse zurückblieb. Aus dieser alkalischen Lösung erhält man durch Fällen mit verdünnter Salzsäure eine farblose N haltige Säure vom Schmelzpunkt 245—250°, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 260° schmilzt. Die Ausbeute an dieser Säure ist sehr gering. Die Analysenzahlen entsprechen einer Aminsäure von der Formel

$$C_{16}H_{10}\begin{matrix}COOH\\CONH_2\end{matrix}$$

Analyse:

0,1300 g Substanz gaben 0,3531 g CO_2 und 0,0560 g H_2O.

Ber. f. $C_{18}H_{13}O_3N$	Gefunden:
C 74,23 %	74,08 %
H 4,48 %	4,76 %.

Bei einem 2. Versuch, der in derselben Weise durchgeführt wurde, versuchte ich durch direkte Krystallisation des „Rückstandes“ ein einheitliches Produkt zu erhalten. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig erhielt ich dieselbe Verbindung als beim ersten Versuch. Die Säure ist somit als eigentliches Umlagerungsprodukt anzu-

sehen. Schliesslich arbeitete ich in der Weise, dass ich die nach der Filtration zurückgebliebene Masse mit $NaCO_3$ in der Wärme behandelte, wobei ein geringer Teil als schwarze teerähnliche Masse zurückblieb und fällte die Lösung mit Salzsäure. Durch Krystallisation des gefällten Produktes erhielt ich die Amnisäure vom S. P. 260°. Warum dieselbe nicht schon bei der Neutralisation der Hauptreaktionsmasse mit $NaCO_3$ in der Kälte in Lösung gegangen war, vermag ich nicht zu erklären. Aus den Krystallisationsmutterlaugen erhielt ich durch Wasserzusatz und Conzentration desselben einen bei 145° schmelzenden Körper, der durch verseifende Mittel mit wässriger Kalilauge leicht in die Säure vom S. P. 260° übergeht.

Den Ergebnissen einer Analyse zufolge ist der Körper das Acetylderivat dieser Säure. Ich erhielt ihn jedoch in zu geringer Menge um seine Eigenschaften genauer festzustellen. Ich will noch erwähnen, dass es bei scheinbar gleichen Versuchsbedingungen wiederholt vorgekommen ist, dass die Säure (S. P. 145°) in grösserer, die Säure (S. P. 260) dagegen in geringerer Menge entsteht, welcher Umstand zur Folge hatte, dass bei der Krystallisation aus Alkohol jene Säure sich zuerst ausschied. Es liegt diese Erscheinung wohl an der Menge des zugesetzten Essigsäureanhydrids. Genauere Versuehe hatte ich darüber nicht angestellt.

Aus dem Hauptfiltrate erhält man durch Ansäuern mit conc. Salzsäure eine zweite farblose stickstoffhaltige Säure, die in grösserer Menge entsteht, als die ihr isomere Säure. Die Ausbeute be-

trägt ungefähr 45 % der angewandten Oximmenge. Sie krystallisiert aus 60 %igem Alkohol in farblosen Nadeln, die nach 2maligem Umkrystallisieren konstant bei 220° schmolzen.

Die Säure, wie sie aus dem Hauptfiltrate durch Fällen mit HCl in rohem Zustande erhalten wird, enthält je nach den Versuchsbedingungen verschieden grosse Beimengungen eines niedriger schmelzenden Produktes, das ich jedoch nicht isolierte. Es ist im Stande, den Schmelzpunkt der rohen Säure um oft mehr als 40° herunterzudrücken. In einem solchen Falle thut man gut, die Säure vor der Krystallisation einige Zeit mit wässriger Kalilauge zu kochen, da, wie ich beobachtete dann der Schmelzpunkt des Produktes gleich auf den der reinen Säure (215 bis 219°) gebracht wird. Ich nehme an, dass das niedriger schmelzende Produkt ein Acetylderivat der Säure ist.

Die Analyse der reinen Säure (S. P. 220°) lieferte Zahlen, wie sie einer Aminsäure der Formel

$$C_{16}H_{10}\begin{matrix}COOH\\CONH_2\end{matrix}$$

entsprechen.

Analyse:

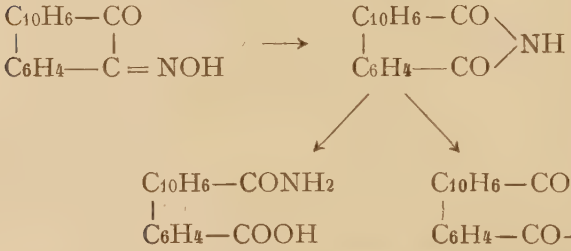
0,1564 g Substanz gaben 0,4252 g CO_2 und 0,0630 g H_2O.

0,2490 g Substanz gaben 9,9 ccm feuchten N bei 725,4 mm B. und 22° T.

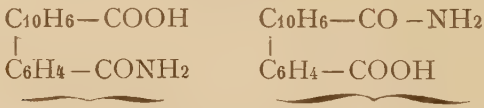
Berechnet f. $C_{18}H_{13}NO_3$:	Gefunden:
C 74,23 %	74,10 %
H 4,48 %	4,48 %
N 4,81 %	4,47 %.

Die Säure ist etwas löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol. Beim Erhitzen auf 230—235° zersetzt sie sich unter lebhafter Gasentwicklung.

Ihre Bildung, sowie die der isomeren Säure aus Chrysochinonmonoxim, lässt sich ohne Schwierigkeit erklären, wenn man als intermediäres Umlagerungsprodukt ein Amid annimmt, das durch Aufnahme eines Moleküles Wasser nach 2 verschiedenen Richtungen aufgespalten wird.



Nach den in den allgemeinen Ergebnissen ausgeführten Betrachtungen entsprechen die beiden Säuren folgenden Formeln:



Aminsäure v. S. P. 260° Aminsäure v. S. P. 220°.

Es ist mir bei keiner der beiden Säuren gelungen, sie zu verseifen. Ich habe Versuche mit alkoholischer Kalilauge bei gewöhnlichem Druck und im geschlossenen Rohr bei 130—140°, mit conc. Salzsäure bei 130° angestellt, ferner hatte ich die von *Bouveault*[39]) angegebene Verseifungsmethode

[39]) Bull. de la societé chimique de Paris [3] 9, 378, 1893.

mit salpetriger Säure in schwefelsaurer Lösung angewandt, jedesmal mit negativem Erfolg.

Durch Erhitzen der beiden Säuren über ihren Schmelzpunkt zersetzen sie sich beide unter lebhafter Gasentwicklung. Die entstehenden Produkte sind identisch. Die bei 120° schmelzenden N-haltigen Rohprodukte liefern durch Krystallisation aus Alkohol bei 140° schmelzende Körper, die in $NaCO_3$ unlöslich sind, sich aber in Natronlauge lösen. Die Reaktion scheint in beiden Fällen keine glatte zu sein, da nur geringe Mengen der krystallisierten reinen Produkte erhalten werden konnten. Die Analysen der aus beiden Säuren erhaltenen Produkte geben identische Zahlen. Sie weichen aber sowohl von den für das zu erwartende Imid, als von denen der Säure ab. Ich verzichte also darauf, sie anzuführen, da sie für die Konstitution des Körpers keine Entscheidung bringen. Wenn man annimmt, dass beim Erhitzen der Säuren Wasserabspaltung stattfindet, und bei Krystallisation des Rohproduktes aus Alkohol ein Molekül Alkohol aufgenommen wird, würden die für C gefundenen Zahlen mit den berechneten ziemlich übereinstimmen, die für H aber nicht.

Umlagerung bei 130—140°.

Mit Ausnahme der Temperaturänderung wurde unter denselben Bedingungen gearbeitet. Nach dem Neutralisieren des in Wasser gegossenen Reaktionsgemisches wurde vor der Pumpe abgesaugt. Die auf dem Filter zurückbleibende Masse liefert nach dem Ausziehen mit Na_2CO_3 und Krystallisation des

wieder gefällten Produktes die beim vorigen Versuch an gleicher Stelle erhaltene Aminsäure v. S. P. 260°, mit mehr oder weniger geringer Beimengung des Acetylderivates.

Aus dem Hauptfiltrate, das gelb gefärbt ist, erhält man durch Zusatz von conc. Salzsäure eine gelbgefärbte noch stickstoffhaltige Säure, die nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade bei ca 180° schmilzt. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig, aus dem sie sich in kurzen sternförmig angeordneten seidenglänzenden Nadeln leicht ausscheidet, erwies sie sich stickstofffrei und bei 283° schmelzend.

Die Analyse der Säure führt zu der Formel $C_{18}H_{10}O_3$, unterscheidet sich also von der gesuchten β-Phenylnaphtalindicarbonsäure durch den Mindergehalt eines Moleküles Wasser, von den Aminsäuren durch den Mindergehalt eines Moleküles Ammoniak. Die Verbindung kann also in Übereinstimmung mit ihren übrigen Eigenschaften nur des Analogon der von *Graebe* und *Aubin* aus Diphensäureanhydrid erhaltenen Diphenylenketoncarbonsäure sein, der ich den Namen „Chrysoketoncarbonsäure" beilege.

Analyse:

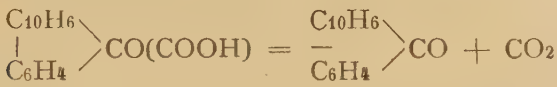
0,1124 g Substanz gaben 0,3228 g CO_2 und 0,0374 g H_2O.

Berechnet f. $C_{18}H_{10}O_3$:	Gefunden:
C: 78,83	78,56
H: 3,64	3,69.

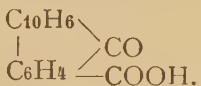
Die Säure ist in Wasser unlöslich, gut löslich in Alkohol Benzol, Ligroïn und Eisessig. Sie löst

sich ferner in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit gelber Farbe.

Durch Destillation mit Kalk geht sie in Chrysoketon über, das an seinen charakteristischen Eigenschaften erkannt wurde.



Aus den in den allgemeinen Ergebnissen angestellten Betrachtungen folgt für sie die Konstitution:



Lebenslauf.

Ich, Fritz Hönigsberger, israelitischer Confession, wurde am 7. Oktober 1875 als Sohn des Spiritusfabrikanten Arnold Hönigsberger und dessen Ehefrau Veronika, geborene Bloch, zu Regensburg geboren. Mit 6 Jahren trat ich in die dortige Volksschule ein und nach 4jährigem Besuche derselben an die kgl. Kreisrealschule dortselbt über, der ich 6 Jahre angehörte. Hierauf besuchte ich während 2 Jahren die kgl. Industrieschule zu Nürnberg als ordentlicher Schüler der chemischen Abteilung und wandte mich nach bestandenem Absolutorium an die technische Hochschule in München zum Zwecke weiterer Ausbildung in den Naturwissenschaften. Ich besuchte hier die Vorlesungen der Herren Prof. Dr. v. Miller, Prof. Dr. Kiliani, Prof. Dr. Lintner und Priv. Doc. Dr. Plöchl über die wichtigsten Zweige der Chemie, Prof. Dr. Sohncke über Physik, Prof. Dr. Gümbel über Geologie, Prof. Dr. v. Haushofer über Eisenhüttenkunde, Prof. Dr. Harz über Botanik, Prof. Ultsch über allgem. Maschinenlehre, Prof. Dr. E. Voit über Grundzüge der Elektrotechnik, Prof. Dr. Oebbeke über Mikroskopie und arbeitete in den Laboratorien der Herren Prof. Dr. v. Miller, Prof. Dr. Sohncke, Prof. Dr. Lintner, Prof. Dr. Harz, Prof. Dr. E. Voit und Prof. Dr. Oebbecke. Nach

4 Semestern unterzog ich mich dem obligaten Vor-Examen, der „Admission“ mit Erfolg. Nach weiteren 2 Semestern siedelte ich nach Genf über, um unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. C. Graebe im chemischen Laboratorium der dortigen Universität eine Dissertation zu verfassen. Der Universität Genf gehörte ich 4 Semester als ordentlicher Studierender an.

An der Universität Würzburg hatte ich Gelegenheit, Vorlesungen der Herren Professoren Geheimrat Dr. Röntgen über Physik und Dr. Beckenkamp über Mineralogie zu hören und im physikalischen bez. mineralogischen Institut praktisch zu arbeiten.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle allen diesen Herren für die kräftige Förderung meiner Studien meinen tiefgefühltesten Dank auszusprechen.